



Studies on (Me[3]Si)[4]C[4] species :
silyl-substituted cyclobutadiene,
tetrahedrane, and butatriene

著者	田中 正信
内容記述	Thesis (Ph. D. in Science)--University of Tsukuba, (A), no. 3653, 2005.3.25 Includes bibliographical references "[3]" is subscript "[4]" is subscript
発行年	2005
URL	http://hdl.handle.net/2241/5568

【106】

氏 名（本籍）	たなかまさのぶ 田 中 正 信（埼 玉 県）		
学 位 の 種 類	博 士（理 学）		
学 位 記 番 号	博 甲 第 3653 号		
学位授与年月日	平成 17 年 3 月 25 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当		
審 査 研 究 科	数理解物質科学研究科		
学 位 論 文 題 目	Studies on (Me₃Si)₄C₄ Species: Silyl-substituted Cyclobutadiene, Tetrahedrane, and Butatriene ((Me ₃ Si) ₄ C ₄ 化合物に関する研究：ケイ素置換 シクロブタジエン，テトラヘドラン及びブタトリエン)		
主 査	筑波大学教授	工学博士	関 口 章
副 査	筑波大学教授	工学博士	鍋 島 達 弥
副 査	筑波大学教授	理学博士	木 越 英 夫
副 査	筑波大学教授	理学博士	赤 阪 健

論 文 の 内 容 の 要 旨

シクロブタジエン及びテトラヘドランに代表されるように、C₄H₄ 化合物は有機化学において非常に重要な化学種である。シクロブタジエンは中性のアヌレンの最小員環であり、ヒュッケル則から予測される反芳香族性の有無や、電子状態と関連した構造について、実験・理論の両面から活発な研究が行われてきた。またシクロブタジエンを二電子還元したシクロブタジエンジアニオン種は環状 6π 電子系芳香族化合物と考えられ、その電子構造は大変興味深い。炭化水素かご型化合物であるテトラヘドランは対称性の高い構造や高歪み化合物特有の性質などについて興味をもたれ、活発な研究が行われている。無置換のテトラヘドランは最も歪みエネルギーの大きい化合物であるために非常に不安定であり、未だに合成単離されていない。本研究ではシクロブタジエン、テトラヘドラン及びブタトリエンにシリル基を導入することにより、これまでにない性質を発現させることを検討した。第一章ではシリル基を導入したシクロブタジエンとそのジアニオン種の新規合成法を確立し、その分子構造や反応性などについて明らかにした。シクロブタジエンジアニオン種については、その芳香族性に関していくつかの興味深い事実を明らかにした。また、シクロブタジエンジアニオン種の磁気円偏光二色性 (MCD) スペクトルにおいて負の A 項を示すスペクトルを観測した。これは縮退した HOMO と一つの LUMO を持つ化合物では負の A 項が現れるという理論的な予測を初めて実験的に証明した例である。第二章ではケイ素置換テトラヘドランを合成単離し、その分子構造を明らかにすることに成功した。合成したテトラヘドランはこれまでに報告されている他の誘導体と比較して、最も安定なテトラヘドランである。また、シリル置換テトラヘドランの構造を明らかにするとともに、置換基交換反応により、リチウム置換テトラヘドランの合成単離、構造解析に初めて成功した。リチウム置換テトラヘドランは今後さらなる官能基化に向けて、極めて有望な鍵化合物となる。リチウム置換テトラヘドランの酸化的カップリング反応により、構造学的に非常に興味深いテトラヘドランニルテトラヘドランを合成単離し、分子構造を明らかにすることに成功した。その結果、二つのテトラヘドランを結ぶ炭素-炭素単結合長が 1.436(2) Å と非常に短く、これまでに知られている非環式の炭素炭素単結合長としては最も短い値をとることを明ら

かにした。第三章では、基礎的な π 電子系アニオン種として興味を持たれているブタトリエンジアニオン種に着目し、シリル基を導入することで負電荷を安定化させた新たなブタトリエンジアニオンリチウム体を安定に合成単離することに成功した。このブタトリエンジアニオン種はモノマー型及びダイマー型の二種類の構造を選択的に合成することが可能である。それぞれのジアニオン種についてはX線結晶構造解析により分子構造を明らかにした。さらに溶液中、室温においてはダイマー構造の内側と外側のリチウムが交換を起こすことを見出し、その交換のメカニズムを実験的に解明することに成功した。

審 査 の 結 果 の 要 旨

C_4R_4 化合物は有機化学の基礎をなすため重要視されており、古くから研究が続けられている。母体の化合物は総じて不安定であるが、置換基を導入することで安定化や様々な性質を発現させる試みがなされている。本研究では、新規にケイ素置換シクロブタジエンの合成法を確立した。これにより、シクロブタジエンの系統的な研究を行うことが可能となり、さらにシクロブタジエンのみならずシクロブタジエンジアニオン種、ケイ素置換テトラヘドランへの展開も容易になった。シクロブタジエンジアニオン種については、シクロブタジエンジアニオンの持つ「 6π 電子系芳香族」という概念を明確に検証し、その電子状態に関連する極めて興味深い知見を得ている。また、テトラヘドランにシリル基を導入することによりテトラヘドラン骨格を著しく安定化し、取り扱い困難なテトラヘドランの系統的な研究を可能にした。また、その反応性の検討の中で、リチウム置換テトラヘドランという非常に興味深い化学種を見出し、テトラヘドラン多量体の合成など多方面への展開を可能にしたことは特筆すべきことである。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。